

REPUBLIQUE FRANÇAISE

(1) N° de publication

2 236 283

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

PARIS

DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 73 22971

(54)

Accumulateur à électrolyte alcalin.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.⁸).

H 01 M 10/26.

(22)

Date de dépôt

22 juin 1974, à 16 h 11 min.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du

public de la demande

B.O.P.I. - «Listes» n. 5 du 31-1-1975.

(71)

Déposant : Société anonyme dite : SAFT - SOCIÉTÉ DES ACCUMULATEURS FIXES ET
DE TRACTION, résidant en France.

(72)

Invention de : Raymond Bonnaterre.

(73)

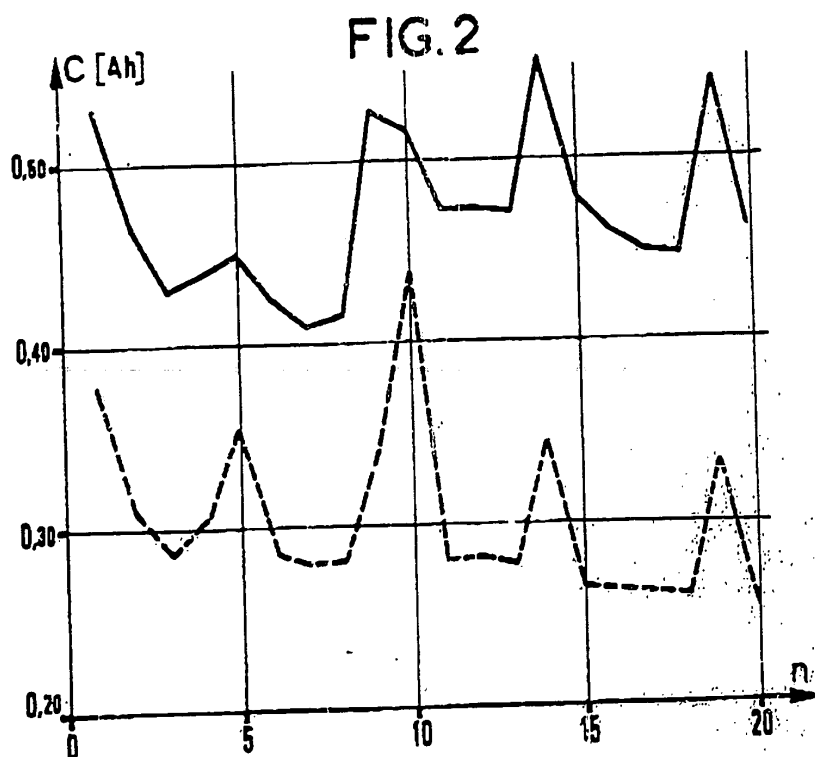
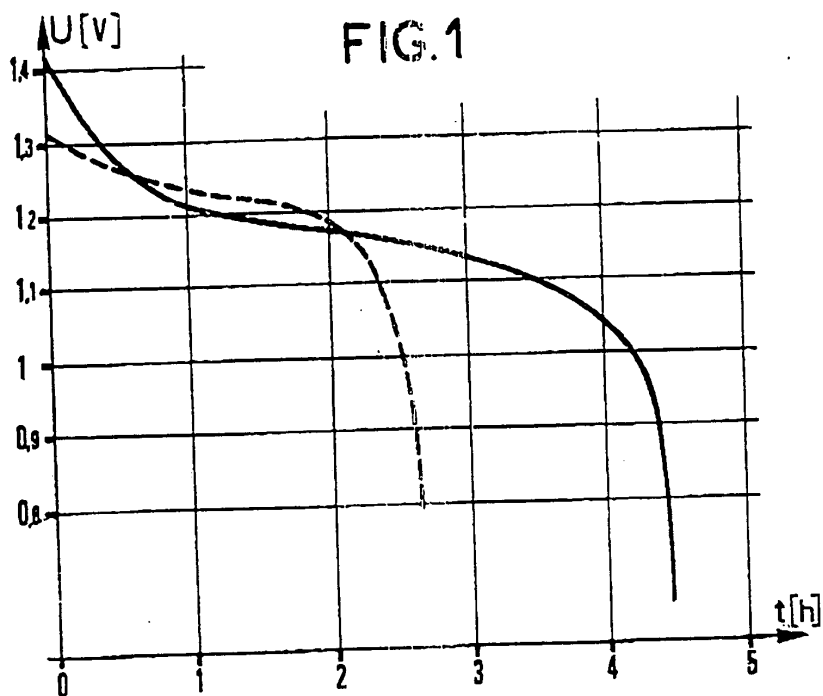
Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Danièle Laroche.

PL.Unique

2236283



L'invention concerne un accumulateur comprenant une électrode positive à base d'hydroxydes de nickel, une électrode négative et un électrolyte alcalin.

Dans les accumulateurs alcalins où l'électrode positive est à base d'hydroxydes de nickel (systèmes nickel-fer, nickel-cadmium, etc.) les rendements de charge deviennent très faibles aussitôt que la température de fonctionnement de l'accumulateur dépasse 40°. L'oxygène commence à se dégager sur l'électrode positive bien avant la fin de la transformation des hydroxydes de nickel divalent en hydroxydes supérieurs. Ceci est dû en particulier à l'instabilité à chaud de ces hydroxydes supérieurs. Dans les accumulateurs où les électrodes minces sont séparées par un intervalle mince, l'oxygène ainsi dégagé parvient par diffusion dans le compartiment négatif où le courant le réduit à l'état d'ion hydroxyde, le courant ainsi utilisé étant perdu pour la charge de l'électrode négative dont le rendement de charge baisse donc également.

La présente invention a pour but d'entraver ce dégagement d'oxygène et ainsi de favoriser la charge de l'électrode positive et par voie de conséquence celle de l'électrode négative dans un accumulateur alcalin.

Selon l'invention l'électrolyte comporte des composés d'ammonium quaternaire.

Dans une réalisation préférée de l'invention lesdits composés sont choisis parmi les corps du groupe formé par de l'alkylammonium, de l'arylammonium et de l'alkylarylammonium.

Avantageusement l'alkylammonium se présente sous une des formes de tétraméthylammonium, tétraéthylammonium et tétrabutylammonium.

On préfère dissoudre les composés d'ammonium quaternaire sous forme d'hydroxydes dans de l'eau.

Selon une variante de réalisation de l'invention les composés d'ammonium quaternaires sont dissous dans une solution aqueuse de potasse, de soude ou de leurs mélanges.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples décrits ci-après en regard des dessins annexés dans lesquels :

- La figure 1 représente les courbes de décharge comparatives à 55°C d'un accumulateur classique et d'un accumulateur selon l'invention chargés dans les mêmes conditions.

- La figure 2 représente les courbes de cyclage d'un accumulateur classique et d'un accumulateur selon l'invention, jusqu'au 20e cycle.

EXEMPLE 1

On monte un accumulateur à électrodes à support fritté mince enroulées. La matière active de l'électrode positive est constituée par de l'hydroxyde de nickel et celle de l'électrode négative par de l'hydroxyde de cadmium. L'électrolyte qui est ajouté à cet accumulateur par ailleurs de type classique, d'une capacité nominale de 500 mAh est constitué par une solution aqueuse 4N d'hydroxyde

de tétraméthylammonium.

Cet accumulateur est mis en charge à un courant de 50 mA pendant 14 heures, en même temps qu'un accumulateur du même type mais comportant un électrolyte classique constitué par une solution 7N de potasse. La décharge est faite à un courant de 100 mA. Toutes ces opérations sont effectuées à 55°C.

Comme on le voit sur la figure 1 où les tensions ont été portées en abscisses et les heures de décharge en ordonnées, un accumulateur classique (ligne interrompue) est déchargé au bout de deux heures et demie (tensions de fin de décharge 1 volt), c'est-à-dire qu'il ne donne que la moitié de la capacité nominale, tandis qu'un accumulateur selon l'invention (ligne continue) n'est déchargé qu'au bout de 4 heures et quart (tension de fin de décharge 1 volt), c'est-à-dire qu'il donne 85% de la capacité nominale. Les rendements des ampères-heures déchargés sur les ampères-heures chargés sont respectivement $\frac{250}{700}$, soit 36%, et $\frac{425}{700}$, soit 61%. Comme on le voit, le rendement est considérablement augmenté à température élevée par l'utilisation de l'électrolyte selon l'invention.

La figure 2 représente les essais de cyclage d'un accumulateur selon l'invention (ligne continue) et d'un accumulateur classique (ligne interrompue). Le cyclage est fait selon le cycle décrit plus haut, 14 heures de charge à 50 mA et décharge à 100 mA, sauf aux 5e, 9e, 14e, 19e cycles. Ces cycles correspondent à de longues périodes de charge où les accumulateurs sont mis à un régime de charge de 30 mA pendant 62 heures. En outre, le 10e cycle est accompli à la température ambiante, tandis que la température est toujours maintenue par ailleurs à 55°C. Les accumulateurs subissent au préalable une formation de 3 cycles à température ambiante.

Comme on le voit sur la figure 2 où l'on a porté les nombres n de cycles en abscisses et les capacités C récupérées en ordonnées, alors que la capacité de l'accumulateur classique ne tarde pas à tomber au-dessous de 350 mAh (sauf pour le 10e cycle à température ambiante) et baisse régulièrement, l'accumulateur selon l'invention a une capacité qui ne tombe jamais au-dessous de 400 mAh et tend à augmenter.

EXEMPLE 2

On remplace dans l'exemple 1 l'électrolyte par une solution d'un mélange de potasse (normalité partielle 2N) et d'hydroxydes de tétraméthylammonium (normalité partielle également 2N). Cet accumulateur est cyclé de la même manière que celui conforme à l'exemple 1. On constate qu'à température ambiante le rapport de capacité entre l'accumulateur selon l'invention et l'accumulateur classique dont l'électrolyte est constitué par une solution 7N de potasse est d'environ 0,84 tandis que à 55°C ce rapport remonte à environ 1,24 au premier cycle et à environ 1,31 au septième cycle.

EXEMPLE 3

Tous autres paramètres conservés, on remplace dans l'exemple 2 le tétraméthylammonium 2N par du tétraéthylammonium 2N et on constate que le rapport de capacités à température ambiante est d'environ 0,83, tandis qu'à 55°C il monte à environ

5 1,27 au premier cycle et à environ 1,20 au septième cycle.

On voit donc que le comportement des accumulateurs selon l'invention est bien supérieur à 55°C à celui de l'accumulateur classique servant de référence. Cette remarque générale est valable également lorsqu'on modifie les proportions respectives des composés d'ammonium et de la potasse ou si l'on remplace la
10 potasse par la soude. On obtient par exemple une nette amélioration du comportement à chaud par une solution de tétraéthylammonium 0,5N et potasse 3,5N en comparaison avec l'électrolyte classique.

A titre d'hypothèse, et sans que l'exactitude de l'explication qui va suivre puisse en rien influencer sur la valeur de la présente invention, on peut
15 tenter l'explication suivant : les gros ions constitués par les ions d'ammonium quaternaire sont adsorbés à l'interface électrode positive-électrolyte et forment ainsi une couche qui s'oppose au dégagement d'oxygène qui se produirait à chaud en l'absence de cette couche. Le rendement de charge est ainsi amélioré.

L'invention n'est pas limitée aux exemples décrits en détail. On peut
20 remplacer ou combiner les composés aliphatiques par ou avec des composés aromatiques tels que benzyltriméthylammonium ou phényltriméthylammonium. On peut finalement choisir d'autres électrodes négatives que celles à base de cadmium, comme par exemple celles à base de fer.

REVENDECATIONS

- 1/ Accumulateur alcalin comprenant une électrode positive à base d'hydroxydes de nickel, une électrode négative et un électrolyte, caractérisé par le fait que l'électrolyte comporte des composés d'ammonium quaternaire.
- 2/ Accumulateur selon la revendication 1, caractérisé par le fait que lesdits composés sont choisis parmi les corps du groupe formé par de l'alkylammonium, de l'arylammonium et de l'alkylarylammonium.
- 3/ Accumulateur selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'alkylammonium se présente sous une des formes de tétraméthylammonium, tétraéthylammonium et tétrabutylammonium.
- 4/ Accumulateur selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les composés d'ammonium quaternaire sont dissous dans de l'eau sous forme d'hydroxydes.
- 5/ Accumulateur selon la revendication 4, caractérisé par le fait que les composés d'ammonium quaternaire sont dissous dans une solution aqueuse d'une substance du groupe constitué par la potasse, la soude et leurs mélanges.

ET

2236283

The invention relates to a battery comprising a nickel hydroxide based positive electrode, a negative electrode and an alkaline electrolyte.

In alkaline batteries where the positive electrode is based on nickel hydroxides (nickel-iron, nickel-cadmium systems, etc...), the charge efficiency becomes very low as soon as the operating temperature of the battery exceeds 40°. Oxygen starts to release on the positive electrode well before the completion of the transformation of the bivalent nickel hydroxides into higher hydroxides. This is due, in particular, to the instability at high temperatures of these higher hydroxides. In batteries where thin electrodes are separated by a narrow gap, the oxygen released as indicated above by diffusion gets into the negative compartment where the current reduces it to the hydroxide ion state, the current used for this being lost for charging the negative electrode, so that the charge efficiency of same also drops.

The object of the present invention is to prevent this release of oxygen and in this way to enhance the charge of the positive electrode and as a result thereof that of the negative electrode in an alkaline battery.

According to the invention the electrolyte comprises quaternary ammonium compounds.

In a preferred embodiment of the invention these compounds are chosen from among the substances of the group formed by alkyl ammonium, aryl ammonium and alkyl aryl ammonium.

Alkyl ammonium advantageously is used in one of the forms tetramethyl ammonium, tetraethyl ammonium and tetrabutyl ammonium.

It is preferred to dissolve the quaternary ammonium compounds in water in the form of hydroxides.

According to an alternative embodiment of the invention, the quaternary ammonium compounds are dissolved in an aqueous solution of a substance of the group formed by potassium, soda and mixtures thereof.

The invention will be understood better with the aid of the examples described below with reference to the attached drawings, wherein:

- Figure 1 shows the comparative discharge curves at 55°C of a conventional battery and a battery according to the invention charged under the same conditions.
- Figure 2 shows the cycling curves of a conventional battery and a battery according to the invention, up to the 20th cycle.

EXAMPLE 1

A battery with electrodes wound on a thin, fritted support is used. The active material of the positive electrode is formed by nickel hydroxide and that of the negative electrode by cadmium hydroxide. The electrolyte which is added to this battery is of the conventional type, with a nominal capacity of 500 mAh and consists of an aqueous solution of 4N tetramethyl ammonium hydroxide.

This battery is charged at a current of 50 mA for 14 hours, at the same time as a battery of the same type but comprising a conventional electrolyte consisting of a 7N potassium solution. The discharging takes place at a current of 100 mA. All these operations are carried out at 55°C.

As can be seen from figure 1, where the voltages are plotted on the abscissas and the discharge hours on the ordinates, a conventional battery (broken line) is discharged after two and a half hours (voltage at the end of the discharge 1 volt), whereas a battery according to the invention (continuous line) is only discharged only after 4 and a quarter hours (voltage at the end of the discharge 1 volt), i.e. it gives 85% of the nominal capacity. The yields of the discharged ampere-hours over the charged ampere-hours are 250/700, i.e. 36%, and 425/700, i.e. 61% respectively. As can be seen, the yield is increased considerably at a high temperature when the electrolyte according to the invention is used.

Figure 2 shows the cycling tests of a battery according to the invention (continuous line) and of a conventional battery (broken line). The cycling takes place according to the cycle described above, 14 hours of charging at 50 mA and discharging at 100 mA, except for the 5th, 9th, 14th and 19th cycles. These cycles correspond to long charging periods where the batteries are charged at 30 mA for 62 hours. In addition, the 10th cycle takes place at room temperature, whereas otherwise the temperature is always maintained at 55°C. The batteries beforehand undergo a forming of 3 cycles at room temperature.

As can be noted from Figure 2, where the number of cycles n are plotted on the abscissas and the recovered capacities C on the ordinates, whereas the capacity of the conventional battery does not take long to drop below 350 mAh (except for the 10th cycle at room temperature) and drops regularly, the battery according to the invention has a capacity which never drops below 400 mAh and tends to increase.

EXAMPLE 2

In example 1 the electrolyte is replaced by a solution consisting of a mixture of potassium (partial normality 2N) and tetramethyl ammonium hydroxide (partial normality also 2N). This battery is cycled in the same way as in example 1. It is noted that at room temperature the capacity ratio between the battery according to the invention and the conventional battery, the electrolyte of which consists of a 7N potassium solution, is approximately 0,84, whereas at 55°C this ratio increases to approximately 1,24 for the 1st cycle and to approximately 1,31 for the seventh cycle.

EXAMPLE 3

All other parameters being the same, the tetramethyl ammonium 2N in example 2 is replaced by tetraethyl ammonium 2N and it is noted that the capacity ratio at room temperature is approximately 0,83, whereas at 55°C it increases to approximately 1,27 for the first cycle and to approximately 1,20 for the seventh cycle.

It is noted, therefore, that the behaviour of the batteries according to the invention is far superior at 55°C to that of the conventional battery used as a reference. This general observation also applies when the respective

proportions of the ammonium and potassium compounds are changed or if the potassium is replaced by soda. For example, a clear improvement in the behaviour at high temperatures is obtained with a solution of tetraethyl ammonium 0,5 N and potassium 3,5N compared to the conventional electrolyte.

By way of hypothesis, and without the accuracy of the following explanation being able in any way to affect the value of the present invention, one could try the following explanation: the large ions formed by the quaternary ammonium ions are adsorbed on the interface positive electrode/electrolyte and in this way form a layer which opposes the release of oxygen which is produced at high temperature in the absence of this layer. The charge efficiency is, therefore, improved.

The invention is not limited to the examples described in detail. The aliphatic compounds can be replaced by or combined with aromatic compounds such as benzyl trimethyl ammonium or phenyl trimethyl ammonium. Finally, negative electrodes other than cadmium-based ones can be chosen, e.g. those based on iron.

* * *

CLAIMS

- 1/ Alkaline battery comprising a nickel hydroxide based positive electrode, a negative electrode and an alkaline electrolyte, characterised in that the electrolyte comprises quaternary ammonium compounds.
- 2/ Battery according to claim 1, characterised in that the said compounds are chosen from among the substances of the group formed by alkyl ammonium, aryl ammonium and alkyl aryl ammonium.
- 3/ Battery according to claim 2, characterised in that alkyl ammonium is used in one of the forms tetramethyl ammonium, tetraethyl ammonium and tetrabutyl ammonium.
- 4/ Battery according to any one of the preceding claims, characterised in that the quaternary ammonium compounds are dissolved in water in the form of hydroxides.
- 5/ Battery according to claim 4, characterised in that the quaternary ammonium compounds are dissolved in an aqueous solution of a substance of the group formed by potassium, soda and mixtures thereof.

* * *